

某高硫低品位铜矿浮选试验研究^①

范宛惠, 谢蕾, 郭泽, 张汉泉, 余洪

(武汉工程大学 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要: 安徽某高硫低品位铜矿硫品位 41.30%、铜品位 0.53%, 易氧化, 选矿指标不稳定。为了改善铜硫分离效果, 研究了磨矿细度、药剂种类和药剂用量等对浮选指标的影响。结果表明, 磨矿细度-0.074 mm 粒级占 83.88%, 采用一粗二精二扫闭路浮选流程, 以 CaO+Na₂S 为组合抑制剂, Z-200 为捕收剂, 2#油为起泡剂, 获得了铜品位 15.27%、回收率 80.96%的技术指标。试验结果可为高硫低品位铜矿浮选回收铜提供参考。

关键词: 低品位; 高硫铜矿; 铜硫分离; 组合抑制剂

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.035

文章编号: 0253-6099(2024)04-0185-04

Investigation on Flotation of Low-Grade High-Sulfur Copper Ore

FAN Wanhui, XIE Lei, GUO Ze, ZHANG Hanquan, YU Hong

(School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, Hubei, China)

Abstract: A low-grade high-sulfur copper ore from Anhui Province has a sulfur grade of 41.30% and a copper grade of 0.53%. It is difficult to control the flotation index of this easy-to-oxidize ore. To improve the Cu/S separation effect, the influence of grinding fineness, reagent type and reagent dosage on copper flotation index was investigated. A closed-circuit flotation process including one stage of roughing, two stages of cleaning and two stages of scavenging was adopted to treat the ore with a grinding fineness of 83.88% -0.074 mm, with CaO and Na₂S as a combined depressant, Z-200 as the collector and terpenic oil as the frother. It is found that a copper concentrate grading 15.27% Cu at 80.96% recovery can be obtained. This experimental study can provide a reference for flotation separation of copper from low-grade high-sulfur copper ore.

Key words: low grade; high-sulfur copper ore; Cu/S separation; combined depressant

铜是国民经济建设中重要的有色金属资源, 广泛应用于电气、化工、钢铁、国防等领域^[1-2]。自然界中已发现的主要含铜矿物有黄铜矿、辉铜矿和斑铜矿, 其中黄铜矿占 70%左右^[3]。黄铜矿天然可浮性较好, 在工业上常采用浮选富集分离。随着世界铜产量和需求量不断增长, 铜矿在不断开采中逐渐呈现贫、细、杂的特点, 入选铜矿石品位从 20 世纪初的 1.5%~4.0%降到现在的 0.4%, 预期会持续降低^[4]。如何从低品位复杂难选铜矿石中选出铜, 已成为铜资源开发利用的重要内容。

安徽某高硫铜矿以硫为主, 伴生铜、金、银、铁等多种金属元素^[5], 其中铜主要以黄铜矿形式存在, 伴生黄铁矿, 硫含量高, 矿石易氧化, 且浮选过程中难免离

子 Cu²⁺ 与黄铁矿表面会发生反应, 改变其可浮性, 使铜硫分离更加困难^[6], 目前对这种硫品位极高的矿石浮选研究较少。为了提高精矿铜品位与回收率, 本文采用优先浮选工艺对该地区矿石进行试验设计与研究, 在工艺矿物学研究基础上, 结合已有铜矿浮选流程, 确定合理的药剂制度, 较好实现了该矿石资源的综合利用, 可为现场工业化试验提供可靠的数据支持。

1 原矿性质与试验方法

1.1 原矿性质

安徽某高硫铜矿原矿化学多元素分析结果见表 1。由表 1 可知, 原矿中除铁之外可利用的有价元素为硫、铜, 含有少量金、银, 主要脉石矿物为石英。

① 收稿日期: 2024-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(51704212)

作者简介: 范宛惠(1998—), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物加工。E-mail: 2091948997@qq.com

通信作者: 余洪(1986—), 男, 四川达州人, 博士, 副教授, 主要从事矿物加工、固废资源化利用等研究。E-mail: yu908250@126.com

表1 原矿化学多元素分析结果(质量分数) %

TFe	Cu	S	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Au ¹⁾	Ag ¹⁾
40.88	0.53	41.30	2.40	9.73	1.70	0.81	0.82	9.34

1) 单位为 g/t。

对原矿进行 AMICS 面扫描法分析,结果见表 2。由表 2 可知,原矿主要由黄铁矿、赤铁矿、黄铜矿等金属矿物组成,脉石矿石主要由石英、长石类矿物(包括钾长石和钠长石)和方解石组成,此外还含有少量的白云石、黑云母、辉石、生石膏、橄榄石、绿泥石。

表2 原矿主要矿物组成

矿物名称	质量分数/%	面积占比/%	面积/ μm^2	统计相对误差
黄铁矿	75.90	76.12	14 967 280.00	0.02
赤铁矿	10.82	8.37	1 645 473.00	0.05
石英	5.39	6.25	1 228 934.00	0.05
黄铜矿	2.02	1.46	286 780.80	0.11
钾长石	1.60	1.77	348 184.00	0.09
方解石	1.16	1.61	316 700.70	0.08
白云石	0.70	0.98	193 624.60	0.16
黑云母	0.25	0.25	49 870.05	0.12
辉石	0.24	0.24	48 126.50	0.15
生石膏	0.21	0.21	42 156.93	0.13
橄榄石+黄铁矿	0.18	0.18	34 427.25	0.15
橄榄石	0.15	0.11	20 949.96	0.27
绿泥石+黄铁矿	0.14	0.14	27 635.06	0.16
绿泥石	0.11	0.10	20 205.22	0.25

黄铜矿为矿石中主要有价铜矿物。黄铜矿呈它形粒状,粒径 0.01~0.80 mm,多与三期白云石一起呈细脉状分布,部分交代黄铁矿。以单体解离态形式存在的黄铜矿占比为 70.10%,其余黄铜矿则与其他矿物形成共生关系或包裹关系。黄铜矿嵌布特征分析结果如表 3 所示。

表3 黄铜矿与其他矿物的嵌布特征

嵌布矿物	二元共生/%	三元包裹/%
方解石	0.09	0.14
橄榄石	1.69	0.35
生石膏	0.00	0.14
石英	1.53	0.77
绿泥石	0.20	0.28
辉石	0.34	0.46
钾长石	0.35	0.73
黄铁矿	15.42	2.28
黄铜矿	0.08	0.47
黑云母	0.00	0.16

黄铁矿为矿石中主要有价硫矿物,且与黄铜矿表面性质相似,如何将其与黄铜矿浮选分离是回收铜的

重点。黄铁矿主要呈半自形-近半自形粒状,少量显它形粒状、微粒状、棱角状,少量呈尘点状,粒径 0.01~3.00 mm,多呈集合体状聚集分布。一期黄铁矿颗粒细小,呈微粒状、尘点状,与白云石、赤铁矿分布在一起,或残留于二期白云石粒内;二期黄铁矿晶型好,颗粒大,多呈条带状聚集分布或与二期白云石混杂分布,局部显破碎状。黄铁矿单体解离度为 88.07%,其余黄铁矿则与其他矿物呈共生关系或包裹关系。黄铁矿的嵌布特征分析结果如表 4 所示。

表4 黄铁矿与其他矿物的嵌布特征

嵌布矿物	二元共生/%	三元包裹/%
方解石	0.18	0.21
生石膏	0.06	0.22
绿泥石	0.15	0.10
赤铁矿	3.34	0.51
辉石	0.21	0.30
钾长石	0.57	0.38
黄铜矿	1.05	0.09
黑云母	0.08	0.22
石英	0.72	0.69
橄榄石	0.17	0.11

1.2 试验方法

采用 QM(BM) 系列 $\Phi 150 \times 50$ 智能球磨机磨矿,磨矿浓度 50%;使用 XFG II 5-35 型浮选机浮选。试验所用药剂包括 Z-200(工业级)、CaO(分析纯)、硫酸(分析纯)、硫化钠(分析纯)等。浮选原则流程见图 1。

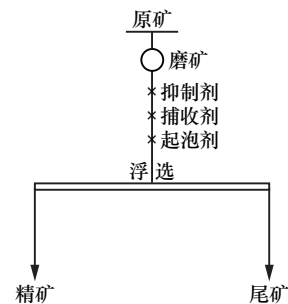


图1 浮选原则流程

2 结果与讨论

2.1 磨矿细度试验

合适的磨矿细度是获得良好浮选指标的关键。在抑制剂 CaO 用量 6 000 g/t、捕收剂 Z-200 用量 75 g/t、起泡剂 2#油用量 90 g/t 条件下,探究了磨矿细度对浮选指标的影响,结果见图 2。由图 2 可知,随着给矿粒度减小,精矿产率增大,精矿 Cu 品位先增大后减小,回收率先减小后增大再减小,磨矿细度-0.074 mm 粒级占 83.88%时,精矿 Cu 品位和 Cu 回收率均较高,分别为

8.55%和65.63%。综合考虑,确定磨矿细度-0.074 mm 粒级占83.88%。

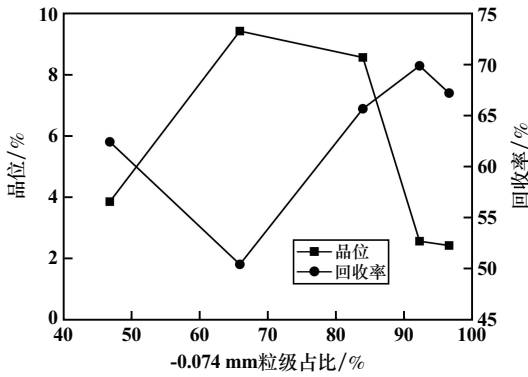


图2 磨矿细度试验结果

2.2 捕收剂试验

常用的黄铜矿捕收剂多为硫氮类、黄药、黑药及其衍生物等^[7]。与黄药、黑药相比,硫氮类捕收剂捕收性能相近,但选择性更好、浮选效率更快。Z-200作为一种常用的硫氮类捕收剂,具有选择性好、捕收性强的优点。在磨矿细度-0.074 mm 粒级占83.88%、CaO用量6000 g/t、2[#]油用量90 g/t条件下,进行了捕收剂Z-200用量试验,结果见图3。由图3可知,随着粗选Z-200用量增加,精矿Cu品位和回收率先增大后减小。Z-200用量50 g/t时,精矿Cu品位为13.27%、Cu回收率为48.02%。综合考虑品位、回收率及成本,确定适宜的捕收剂用量为50 g/t。

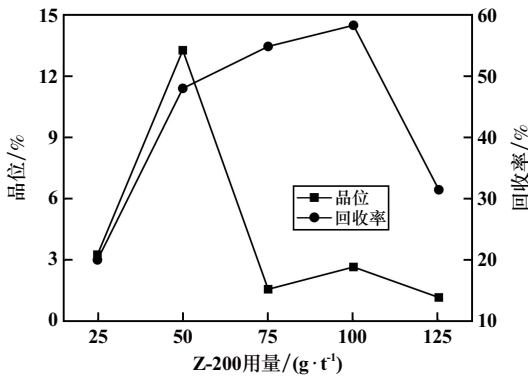


图3 Z-200用量试验结果

2.3 抑制剂试验

原矿中硫含量达41.30%,浮选过程中黄铜矿与黄铁矿无法有效分离。为了提高铜精矿品位和回收率,需使用抑制剂对原矿进行选择性抑制。铜硫分离常用的无机抑制剂包含氧化钙、硫化钠等,有机抑制剂包含羧甲基纤维素等^[8-10]。

2.3.1 单一抑制剂试验

在磨矿细度-0.074 mm 粒级占83.88%、Z-200用

量50 g/t、2[#]油用量90 g/t条件下,以CaO为抑制剂,CaO用量对浮选指标的影响见图4。由图4可知,随着CaO用量增加,精矿Cu品位和回收率均增大,CaO用量6000 g/t时,一次粗选精矿Cu品位和回收率分别为3.81%和64.12%。

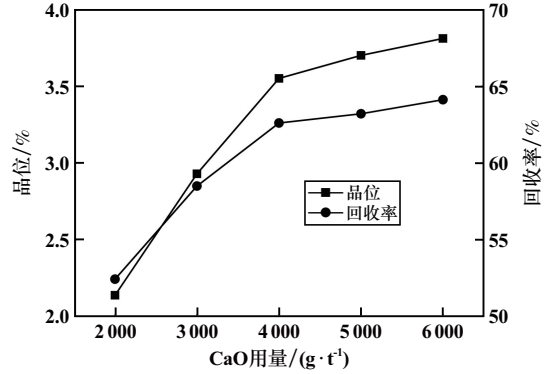


图4 CaO用量试验结果

2.3.2 组合抑制剂

原矿硫品位较高,磨矿后易被氧化,抑制剂用量较小时,容易发生跑槽现象。使用氧化类抑制剂时需对原矿进行深度氧化,用量大,不利于生产。为了进一步抑制硫、提高精矿铜品位与回收率,选择CaO+Na₂S作为组合抑制剂。组合抑制剂可去除矿浆中的难免离子Cu²⁺,避免其活化黄铁矿,也可在还原气氛下解吸黄铁矿表面吸附的黄药^[11]。

在CaO用量6000 g/t、Z-200用量50 g/t、2[#]油用量90 g/t条件下,研究了Na₂S用量对浮选指标的影响,结果见图5。由图5可知,随着Na₂S用量增加,精矿Cu品位和回收率均先增大后减小,Na₂S用量40 g/t时,精矿Cu品位和回收率均达到最大值,分别为9.4%和68.39%。CaO+Na₂S为组合抑制剂时,较少用量的Na₂S可取得良好的抑制效果。同时试验过程中对抑制剂的添加方式进行了探索,采取分段加药和在磨矿阶段添加的方式,均未发现有明显效果,因此抑制剂用量是决定选矿指标的关键因素。

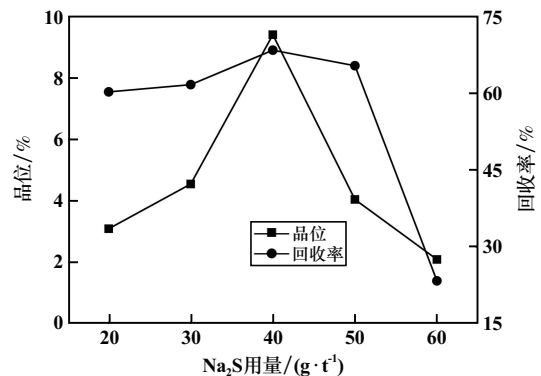


图5 Na₂S用量试验结果

2.4 起泡剂试验

起泡剂可以改善泡沫稳定性、泡沫层厚度、气泡结构和大小等,在矿物浮选中有着重要作用^[12]。在磨矿细度-0.074 mm 粒级占 83.88%、Z-200 用量 50 g/t、CaO+Na₂S 用量 6 000 g/t+40 g/t 条件下,研究了起泡剂 2[#]油用量对浮选效果的影响,结果见图 6。由图 6 可知,随着 2[#]油用量增加,精矿 Cu 品位先减小后增大,Cu 回收率一直增大。2[#]油用量 30 g/t 时,Cu 品位达到最大值,为 4.29%;2[#]油用量大于 90 g/t 后,Cu 回收率趋于稳定。综合考虑精矿品位和回收率,适宜的 2[#]油用量为 60 g/t。

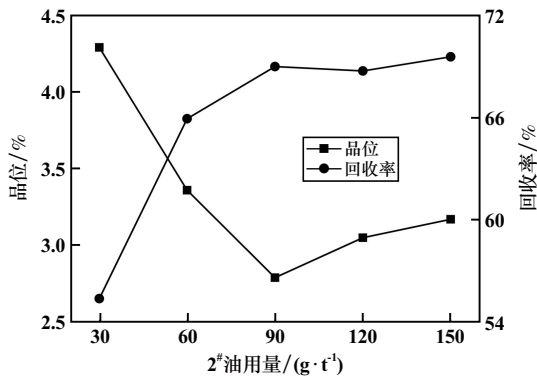


图 6 2[#]油用量试验结果

2.5 闭路试验

在条件试验基础上,进行了一粗两精两扫全流程闭路浮选试验,工艺流程见图 7。磨矿细度-0.074 mm 粒级占 83.88%,使用 CaO+Na₂S(用量 6 000 g/t+40 g/t)为组合抑制剂、Z-200 为捕收剂(粗选用量 50 g/t、扫选 1 用量 25 g/t)、2[#]油为起泡剂(用量 60 g/t),闭路试验获得了铜品位 15.36%、铜回收率 81.73%的铜精矿。经分析发现,浮选尾矿中主要矿物为黄铁矿和磁性铁矿物,后续可通过活化浮选回收硫后,再进行弱磁选回收磁性铁矿物,实现资源综合利用。

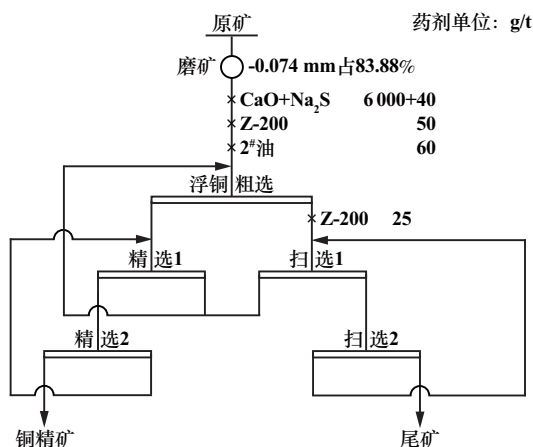


图 7 闭路浮选流程

3 结 语

1) 安徽某铜矿中铜主要以黄铜矿形式存在,单体解离态存在的黄铜矿占 70.10%,硫品位 41.30%,属于易氧化的高硫低品位铜矿石。矿石成分复杂且共生关系密切,主要含有价矿物黄铁矿、赤铁矿和黄铜矿等,脉石矿物主要为石英、长石类矿物和方解石,此外还有少量白云石、黑云母、辉石等,其余黄铜矿与其他矿物形成共生关系或者包裹关系。

2) 磨矿细度-0.074 mm 粒级占 83.88%,以 CaO 和 Na₂S 为组合抑制剂、Z-200 为捕收剂、2[#]油为起泡剂,采用一粗两精两扫闭路浮选流程,在原矿铜品位 0.53%条件下,获得了铜品位 15.36%、回收率 81.73%的铜精矿产品,有效抑制了大量硫进入精矿,改善了生产指标。

参考文献:

- [1] 王进明,董发勤,王肇嘉,等. 四川某微细粒铜铁矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(2):48-51.
- [2] 唐鑫,简胜,张晶,等. 某含铜高硫矽卡岩型铜矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(3):49-57.
- [3] 张宇,邵拥军,刘忠法,等. 安徽铜陵新桥铜硫铁矿床成矿地质条件及矿床成因分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014,45(10):3489-3498.
- [4] 王磊,李孟乐,邹玉超,等. 黄铜矿浮选体系晶态/无定形二氧化硅的流变特性与夹带行为[J]. 工程科学学报, 2023,45(8):1272-1280.
- [5] 谢巧勤,陈天虎,范子良,等. 铜陵新桥硫铁矿床中胶状黄铁矿微尺度观察及其成因探讨[J]. 中国科学:地球科学, 2014,44(12):2665-2674.
- [6] 周利华. 某复杂铜硫矿浮选分离与综合回收试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(1):77-80.
- [7] 黄真瑞,钟宏,王帅,等. 黄铜矿浮选工艺及捕收剂研究进展[J]. 应用化工, 2013,42(11):2048-2051.
- [8] 曾维能,任沛祯,曹雨琪,等. 黄铜矿与磁黄铁矿浮选分离行为及机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(6):30-35.
- [9] 毕云霄,余攀,丁湛,等. 黄铁矿浮选抑制剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(4):157-166.
- [10] CAO Z, CHEN X M, PENG Y J. The role of sodium sulfide in the flotation of pyrite depressed in chalcopyrite flotation [J]. Minerals Engineering, 2018,119:93-98.
- [11] LEE R L J, CHEN X, PENG Y. Flotation performance of chalcopyrite in the presence of an elevated pyrite proportion [J]. Minerals Engineering, 2022,177:107387.
- [12] 谷艳玲,冯其明,欧乐明. 起泡剂对硫化矿浮选的影响[J]. 矿冶工程, 2013,33(4):52-55.

引用本文: 范宛惠,谢蕾,郭泽,等. 某高硫低品位铜矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):185-188.